

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323196

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

---

|             |              |
|-------------|--------------|
| (51)Int.Cl. | C09D 5/00    |
|             | G02B 1/10    |
|             | G02B 5/02    |
|             | G02F 1/1335  |
|             | G09F 9/00    |
|             | // B05D 5/06 |
|             | B05D 7/00    |

---

(21)Application number : 10-129285

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD  
NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1998

(72)Inventor : FUKUYOSHI KENZO  
IMAYOSHI KOJI  
MORI SATORU  
MATSUO YUICHIRO  
TANIGUCHI NOBUO

---

### (54) COATING FLUID FOR LIGHT-SCATTERING FILM

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating fluid which can form a coating film having sufficiently practical scattering properties and giving a bright white scattered light, wherein the extinction coefficient of a transparent resin is specified as measured when the resin and transparent particles are dissolved or dispersed, and the solution or dispersion is applied to a substrate to form a light-scattering film thereon.

SOLUTION: A coating solution for a light-scattering film is obtained by dispersing or dissolving 5-45 pts.wt. transparent resin having an extinction coefficient of  $1 \times 10^{-2}$ , desirably,  $1 \times 10^{-3}$  or below and a refractive index of 1.3-1.7 and 5-45 pts.wt. transparent particles having a particle diameter at least equal to the wavelength of visible light, desirably, 0.4-2  $\mu\text{m}$  and having a refractive index higher than that of the transparent resin and spacer particles having a refractive index as high as that of the transparent resin in 10-90 pts.wt. at least one solvent selected among alcohols, aromatic hydrocarbons, ketones, cellosolves, carbitols, propylene glycol methyl ethers, polypropylene glycol alkyl ethers, acetic esters, etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323196

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>           | 識別記号  | F I                  |
|-------------------------------------|-------|----------------------|
| C 0 9 D 5/00                        |       | C 0 9 D 5/00 M       |
| G 0 2 B 1/10                        |       | C 0 2 B 5/02 B       |
|                                     | 5/02  | G 0 2 F 1/1335 5 2 0 |
| G 0 2 F 1/1335                      | 5 2 0 | G 0 9 F 9/00 3 1 8 B |
| G 0 9 F 9/00                        | 3 1 8 | B 0 5 D 5/06 Z       |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く |       |                      |

(21) 出願番号 特願平10-129285

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月12日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 福吉 健蔵

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 今吉 孝二

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

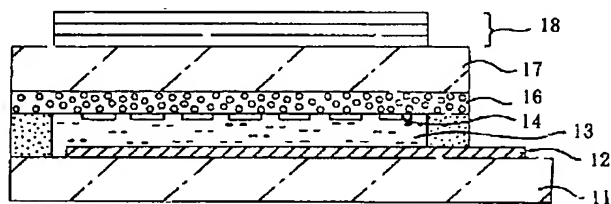
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光散乱膜用塗液

(57) 【要約】

【課題】 反射型液晶表示装置に組み込まれる基板上に形成される光散乱膜を構成する光散乱膜用塗液において、実用上十分な散乱性を有し、かつ、明るく白い散乱光を得ることのできる光散乱膜用塗液を得る。

【解決手段】 基板上に塗布され光散乱膜となる、少なくとも透明樹脂と透明粒子とを溶剤成分に溶解乃至分散させた光散乱膜用塗液であって、基板上に光散乱膜を形成した際に、430nmの光波長における透明樹脂の消衰係数を $1 \times 10^{-3}$ 以下としたことを特徴とする光散乱膜用塗液。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に塗布され光散乱膜となる、少なくとも透明樹脂と透明粒子を溶剤成分に溶解乃至分散させた光散乱膜用塗液であって、基板上に光散乱膜を形成した際に、430nmの光波長における透明樹脂の消衰係数を $1 \times 10^{-3}$ 以下としたことを特徴とする光散乱膜用塗液。

【請求項2】基板上に塗布され光散乱膜となる、少なくとも透明樹脂と透明粒子を溶剤成分に溶解乃至分散させた光散乱膜用塗液であって、光散乱膜の母材となる透明樹脂より高屈折率の透明粒子と、前記透明樹脂と同程度の屈折率のスペーサー粒子とを、各々1種類以上分散せしめたことを特徴とする光散乱膜用塗液。

【請求項3】塗液に分散させる透明粒子およびスペーサー粒子が、光学的に等方性の結晶構造を有するか、あるいは、非晶質であることを特徴とする請求項1または2に記載の光散乱膜用塗液。

【請求項4】透明粒子の屈折率を透明樹脂の屈折率より高くしたことを特徴とする請求項1、2または3に記載の光散乱膜用塗液。

【請求項5】透明粒子の一部分もしくは全部を、酸化セリウムのパウダーとしたことを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の光散乱膜用塗液。

【請求項6】メラミン樹脂を透明樹脂の必須成分としたことを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の光散乱膜用塗液。

【請求項7】透明樹脂が、固形分酸価が10~200(mg KOH/g)の(メタ)アクリル共重合体とメラミン樹脂とからなることを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6に記載の光散乱膜用塗液。

【請求項8】メラミン樹脂が、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、アルキル化ベンゾグアナミン樹脂であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6または7に記載の光散乱膜用塗液。

【請求項9】(メタ)アクリル樹脂が、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸以外の1官能エチレン性不飽和基含有化合物から選ばれた一種または二種以上の共重合体であることを特徴とする1、2、3、4、5、6、7または8に記載の光散乱膜用塗液。

【請求項10】(メタ)アクリル酸以外の1官能エチレン性不飽和基含有化合物が、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、スチレン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレン、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールモノ

(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロ(メタ)アクリレート、もしくはヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレートであることを特徴とする1、2、3、4、5、6、7、8または9に記載の光散乱膜用塗液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に塗布され光散乱膜を形成する光散乱膜用塗液に係わり、その中でも特に、反射型液晶表示装置に組み込まれる基板上に形成される光散乱膜を構成する光散乱膜用塗液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、液晶表示装置として、透過型および反射型が知られている。透過型の液晶表示装置は、画像表示に十分な明るさを得るために、液晶表示装置の裏面ないし側面に光源を配した、いわゆるバックライト内蔵型のものが広く利用されている。バックライトを内蔵した透過型の液晶表示装置は、バックライト(例えば、ランプ)の消費電力が大きく、かつ、バックライトの占める割合が大きくなり液晶表示装置の小型化を困難とするため、低消費電力でしかも携帯可能という液晶表示装置本来の特徴を損うものといえる。

【0003】一方、反射型液晶表示装置は、液晶表示装置の光源として室内光や外光を利用するもので、バックライトの内蔵を不要としている。このため、低消費電力の理想的な表示装置といえ、かつ、軽量小型化とできることから携帯に便利な表示装置といえる。

【0004】ここで、上記の反射型液晶表示装置においては、装置に入射した室内光や外光等の光を反射する反射板が必要となる。この反射板には、光の反射機能および、ペーパーホワイトのような光の散乱機能の2つの機能が要求される。反射機能を持つ部材としてアルミニウム、銀、あるいは、これらに他種の金属を少量添加した合金があげられ、これら金属の薄膜を形成した反射板もしくは、金属薄膜で電極パターンを形成した反射電極を、液晶セルの内部もしくは外側に配設することが一般的となっている。また、光散乱機能を有する部材として、屈折率の異なる透明材料を組み合わせたもの、微小マイクロレンズを配設したもの、光の回折を利用して散乱効果を持たせたもの、アルミニウム反射板の表面に凹凸を設けて表面散乱を利用したもの、あるいは、液晶そのものに散乱効果を付与したもの等、種々のものが検討されている。なお、樹脂中にこれと屈折率の異なる透明樹脂を分散させて散乱効果を出したものを、以下、分散タイプと記し、また、アルミニウム等よりなる反射板の表面に凹凸を設けて表面散乱効果を出したものを、以

下、表面散乱タイプと記す。

【0005】従来の反射型液晶表示装置に用いられる反射板もしくは反射電極として、従来の反射型液晶表示装置の構成を模式的に示す図面である図3や図4に示すように、表面に凹凸を設けた表面散乱タイプのもの（例えば図3中の反射板32または、図4中の反射板42）が知られている。ここで、凹凸を設けた、図3中の反射板32もしくは、図4中の反射板42を形成する方法として、マイクロレンズ状の凹凸を不規則に形成した、エンボス加工を施した、あるいは、プラスチック等のビーズを分散した樹脂液を塗布した等で凹凸を形成した、樹脂層30あるいは樹脂層46上に、アルミ（A1）等よりなる金属薄膜を蒸着、スパッタ等で着膜する方法があげられる。

【0006】しかし、図4に示す、相対する基板（41および47）の外側に反射板42を配設した外付け構成は、ガラス等よりなる基板41の厚みのために視差が生じ、微細な画像表示やカラー表示に不適当といえる。

【0007】一方、図3に示す、相対する基板（31および37）の間に反射板32を配設した内填型構成とすることは、画像表示やカラー表示にとって好ましいといえる。しかし、この構成に表面散乱タイプの反射板32（もしくは、反射電極）を用いた場合、反射板32の表面が凹凸となっているため、基板間に液晶33を封止した際、液晶33の配向に支障をきたす可能性がある。そのため、反射板32の表面に平坦化膜36を積層して平坦化を行わねばならず、さらには、液晶33の駆動電極として透明電極39を積層する必要がある、複雑な構成とならざるを得ない。さらに加えて、表面散乱タイプの反射板32を用いた内填型構成では、十分な散乱効果を得るために、反射板32表面に微小な凹凸形成が必要であり、この凹凸形成プロセスに余分なコストが掛かるといえる。

【0008】この点、透明樹脂中に異屈折率の透明粒子を混ぜて散乱性を出す分散タイプの光散乱膜にて反射機能を付与した方が、反射型液晶表示装置の構成上簡便となる。分散タイプの光散乱膜を反射型液晶表示装置に用いた場合、光散乱膜を構成する位置は、反射型液晶表示装置の構成を模式的に表した図2に示すように、偏光フィルム28の下面か上面、もしくは液晶23に近い位置（例えば、透明電極24と透明基板27との間）とすればよい。ちなみに、図2においては、偏光フィルム28の下面に光散乱膜26を配設している。また、分散タイプの場合、フィルムやガラス等の基板表面に、光散乱膜となる塗布液（以下、光散乱膜用塗液と記す）をカーテンコーター、ロールコーター、スピンコーター、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷等の塗布手段にて塗布することで、簡単に散乱膜を形成できるため、表面散乱タイプを利用する上述した方式より有利といえる。

【0009】しかし、分散タイプの場合、表面散乱タイプと比較して、十分な散乱性を確保しにくいという欠点があり、同時に、短波長側の反射率が低く、反射光が黄

色味を帯びやすいという欠点があるものである。さらには、従来の分散タイプでは、透明樹脂中に1種類の透明粒子だけを分散した光散乱膜用塗液を用いることが主流となっていたが、この塗布液のコーティングだけでは、十分な光の散乱効果が得られないという問題もあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した問題に鑑みなされたものである。すなわち本発明は、反射型液晶表示装置に組み込まれる基板上に形成される光散乱膜を構成する光散乱膜用塗液において、実用上十分な散乱性を有し、かつ、明るく白い散乱光を得ることのできる光散乱膜用塗液を得ようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した課題を解決すべく鋭意検討を行ったものであり、その結果、ブルー（青色）光の代表的な波長である430nmの光波長における透明樹脂の消衰係数を小さくすることが、反射光の色改善につながることを見いだした。また、透明樹脂と同程度の屈折率のスペーサー粒子を塗液に混合分散し、光の散乱材である透明粒子間に距離を持たせることで、散乱膜の光散乱効果を向上させ得ることを見いだした。

【0012】すなわち、請求項1に係わる発明は、基板上に塗布され光散乱膜となる、少なくとも透明樹脂と透明粒子を溶剤成分に溶解乃至分散させた光散乱膜用塗液であって、基板上に光散乱膜を形成した際に、430nmの光波長における透明樹脂の消衰係数を $1 \times 10^{-3}$ 以下としたことを特徴とする光散乱膜用塗液としたものである。

【0013】上述したように、反射光の色改善のためには、430nmの光波長における透明樹脂の消衰係数は $1 \times 10^{-3}$ より小さい方が良いが、より望ましくは $3 \times 10^{-4}$ 以下が良いといえる。しかし、430nm付近の短波長側でこのような極めて小さい消衰係数を、現在用いられている測定装置（例えば、分光エリプソメーター）で再現性良く測定することはやや困難といえる。このため、測定の際の測定値のバラツキを考慮し、本発明では、消衰係数を $1 \times 10^{-3}$ 以下としたものである。また、消衰係数が $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ 程度と高い透明樹脂を光散乱膜に用いた場合、目視で観察すると明らかに光散乱膜が黄色味を帯びて見え、好ましいものではない。さらに、その場合、光散乱膜の下にアルミニウムや銀等よりなる反射板を設けると、光散乱膜は一層黄色味を増すものである。

【0014】次いで、本発明に使用する透明樹脂は特に限定されないが、フェノール樹脂、ユリア樹脂、イミドまたはポリイミド樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂、キシレン樹脂、アルキルベンゼン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂及びケイ素樹脂等の熱硬化樹脂、フッ素樹脂、塩化

ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレン、塩素化ポリオレフィン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、E E A (エチレン-エチルアクリレート共重合体)、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアミド、(メタ)アクリル樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、セルロース系樹脂及びポリビニルアルコール等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミド、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリメチルペンテン、ポリアリルスルホン、ポリアリルエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレート等のエンジニアリングプラスチック、及び紫外線硬化型樹脂や電子線硬化型樹脂等の放射線硬化樹脂が挙げられる。これら透明樹脂は、430nmでの消衰係数が $1 \times 10^{-2}$ 以下であることが好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-3}$ 以下である。また、反射型液晶表示装置の製造工程では、例えば180~250℃程度の加熱処理が行われることがあるが、その加熱処理が行われても消衰係数が増加しない樹脂が好ましい。

【0015】一般に、透明樹脂の屈折率は1.3~1.7の範囲であり、より一般的には、屈折率は1.5前後である。高い散乱効果を得るために透明粒子は、透明樹脂との屈折率の差をつけるべく、無機の高屈折率材料から選択することが有利である。しかし、十分な高屈折率を有する透明粒子を選択しても、その透明粒子を過度に密に並べると、かえって散乱効果が低下してしまうことも本発明者らは研究の中で見いだしている。

【0016】この点においても本発明者らは検討を行ったものであり、その結果、透明樹脂に透明粒子を混合する際、透明樹脂(屈折率1.5前後)と同程度の屈折率のスペーサー粒子を混合すれば、この問題を解決しうることを見いだしたものである。すなわち、本発明者らは、透明粒子を溶剤に分散させる際、スペーサー粒子を混ぜることで、透明粒子間に適当な距離を持たせることができ、高い散乱効果が得られることを見いだしたものである。

【0017】すなわち、請求項2に係わる発明は、基板上に塗布され光散乱膜となる、少なくとも透明樹脂と透明粒子を溶剤成分に溶解乃至分散させた光散乱膜用塗液であって、光散乱膜の母材となる透明樹脂より高屈折率の透明粒子と、前記透明樹脂と同程度の屈折率のスペーサー粒子とを、各々1種類以上分散せしめたことを特徴とする光散乱膜用塗液としたものである。

【0018】なお、散乱膜中における透明粒子とスペーサー粒子との割合は、おおよそ1:1前後が好ましいが、目的とする散乱性の程度や、散乱膜の膜厚によっては、適宜割合を調整しても構わない。透明粒子、スペーサー粒子、透明樹脂および溶剤とを混合し塗液とするものであが、必要に応じて分散剤を加えても構わない。ま

た、塗液中の透明粒子の含有量は、これとスペーサー粒子と透明樹脂とを合わせた固形比で、5~45重量%程度とすることが好ましい。

【0019】前述したように、透明樹脂の屈折率は、一般的には1.3~1.7の範囲にあるものである。上述した請求項2に係わる発明に用いる樹脂は、透明で、かつ、液晶表示装置の製造プロセスに耐え得る樹脂であれば良く、上記屈折率の範囲内にあるものから適当な組み合わせを選び、使用して構わない。

【0020】例えば、低屈折率の樹脂であれば、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(屈折率1.34)や、フッ素系アクリル樹脂(屈折率1.34~1.45)に代表されるフッ素系樹脂、東京応化工業(株)製「MOFPCFシリーズ」(屈折率1.46~1.48)に代表される有機シリケート樹脂、あるいは、オルガノポリシラン樹脂や、ポリシロキサン樹脂等のシリコン基を有する樹脂等が使用できる。

【0021】また、屈折率が約1.5~1.7の樹脂として、アクリル樹脂、アクリルエポキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等が使用でき、また、これらの共重合樹脂であっても利用できる。例えば、カラーフィルターの基材や、オーバーコート材料として市販されているアクリル系の樹脂等は、好適に利用できるものである。

【0022】さらには、透明樹脂は、熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂を併用する樹脂であっても構わない。パターン形成が必要な場合、水、酸またはアルカリ液による現像性を付与した樹脂としてもよい。

【0023】次いで、これら透明樹脂に、光の散乱材として分散させる透明粒子は、その粒径が可視光の波長と同等以上(例えば、0.4~4μm程度)であることが好ましい。しかし、さらにいえば、透明粒子の粒径が0.4~2μm付近であることが、散乱膜を薄膜化するうえで、より好ましいといえる。また、請求項2においても、光の散乱効果を上げるため、透明粒子の屈折率は、分散母材である透明樹脂の屈折率と差があるほうが、さらにいえば、透明粒子の屈折率が透明樹脂の屈折率より高いほうが良いといえる。

【0024】ここで、本発明で使用しうる溶剤成分の具体例としては、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセルソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル

類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられ、それらの有機溶剤は単独または、混合して用いることが出来る。

【0025】また、本発明の光散乱膜用塗液における各成分の含有量は、通常、透明樹脂を5～45重量部、透明粒子とスペーサー粒子を5～45重量部、溶剤成分を10～90重量部としている。

【0026】透明粒子を分散させた樹脂液の塗布方法としては、例えば、バーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、スピンコーティング、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の方法が採用できる。なお、樹脂液を塗布する際の膜厚は、上記散乱材料としての透明粒子が、1～10個、より好ましくは1～4個、膜厚方向にランダムに配置する形であれば良く、塗布膜厚そのものには、こだわる必要はない。この透明粒子を分散させた塗膜は、硬膜後の厚みが、0.5～10 $\mu$ m、より好ましくは、0.5～2 $\mu$ m程度であれば良いといえる。次いで、この塗膜上に、平坦化膜を兼ねて膜厚0.1～20 $\mu$ mにて、より好ましくは膜厚0.5～4 $\mu$ mにて屈折率の異なる透明樹脂を積層し、2層構成の散乱膜としても構わない。

【0027】なお、本発明に係わる光散乱膜用塗液は、ガラス等の基板の上に塗布、形成しても良いが、偏光フィルム上や、あるいは、接着剤層として偏光フィルムや位相差フィルムとガラス等の基板との間に形成しても良い。偏光フィルム上に形成する場合は、透明粒子やスペーサー粒子により生じる散乱膜表面の凹凸を、光の散乱に利用することもできる。

【0028】偏光フィルムを用いるタイプの液晶表示装置では、散乱材料として、偏光くずれや偏光解消を生じる透明粒子を用いることは、液晶表示装置のコントラスト低下を招くため好ましくない。このため、本発明者らが提唱する構成の液晶表示装置において、かつ、偏光フィルムを用いる液晶表示装置においては、透明粒子は光学的に等方性であることが必要である。

【0029】すなわち、請求項3に係わる発明は、塗液に分散させる透明粒子およびスペーサー粒子が、光学的に等方性の結晶構造を有するか、あるいは、非晶質であることを特徴とする光散乱膜用塗液としたものである。

【0030】前述したように、透明粒子と透明樹脂との屈折率差がある程度大きい方が、光の散乱性を出しやすい。一般的に透明樹脂の屈折率が1.5前後であることから、光の散乱性を出すためには、これより低屈折率の透明粒子を選ぶか、もしくは、これより高屈折率の透明粒子を選ぶかのいずれかとなる。しかし、透明粒子の材料を考えた場合、低屈折率の材料として一般的に入手可能なもの（例えば、フッ化カルシウム等のフッ化物やフ

ッ素系樹脂等）は屈折率1.4前後のものしかなく、材料としての選択範囲が狭く、また、透明樹脂との屈折率差も十分にとれない。従って、透明粒子としては、高屈折率の透明粒子を選択する方が、屈折率の選択範囲が広く、光散乱特性の設計マージンをとりやすくなる。

【0031】従って、請求項4に係わる発明は、透明粒子の屈折率が、透明樹脂の屈折率より高いことを特徴とする光散乱膜用塗液としたものである。

【0032】ここで、等方性の材料として、等軸晶（立方晶）のようにa軸、b軸、c軸の長さが等しいもの、また、非晶質のもの（結晶構造をとらないもの）がある。高屈折率で、かつ等軸晶の代表的なものに、金属酸化物の中では酸化セリウムや酸化カルシウム等があげられる。また、酸化チタンや酸化ジルコニウム等も、非晶質の酸化物として造粒すれば、使用可能である。さらに、非晶質材料として、混合酸化物、酸化珪素、あるいは各種ガラス粉末等が使用できる。あるいは、樹脂の粉末、フッ化カルシウムに代表されるフッ化物、硫化物、窒化物等からなる透明粒子を使用しても良い。

【0033】ここで、光学的に等方性、かつ高屈折率であり、また、光の波長サイズの平均粒径の透明粒子として入手可能なパウダー（粉末）は、以外に少ないといえる。しかし、本発明者らは、透明粒子の素材として好適なものを探査した結果、酸化セリウムのパウダーが好ましいことを見いだしたものである。

【0034】すなわち、請求項5に係わる発明は、透明粒子の一部もしくは全部が、酸化セリウムのパウダーであることを特徴とするものである。

【0035】なお、酸化セリウムのパウダーとしては、酸化セリウムの表面を有機樹脂や他の無機酸化物でコーティングしたものを用いても良い。

【0036】本発明で使用する透明樹脂は、耐熱性および耐アルカリ性が要求される。すなわち、透明電極の形成時には一般的に、180～250℃程度の温度で1時間程度の熱処理工程が行われるためである。このため、透明樹脂の耐熱性としては、これら熱処理工程後の消費係数の増加がないことが規定され、この点、芳香族官能基が少ない樹脂は消費係数が小さくなり好ましい。また、光散乱膜を形成後、アルカリ洗浄を行なうことがあり、このため、アルカリ洗浄の際、塗布された光散乱膜の剥離が無いこと（耐アルカリ性）が必要とされる。アルカリ洗浄は、一般的には1～3重量%程度の水酸化ナトリウム水溶液を用い、30秒～3分程度洗浄が行われることが多い。そのため、耐アルカリ性にゆとりをみて、5%水酸化ナトリウム水溶液（液温40℃）に10分間浸漬した際、塗布された光散乱膜の剥離が無いことが必要とされる。このためには、塗液の固形分酸価が10～200（mg KOH/g）であることが好ましいといえる。

【0037】本発明者らは、上記耐熱性と耐アルカリ性

を満たす透明樹脂の好ましい例として、(メタ)アクリル樹脂とメラミン樹脂の組み合わせが好ましいことを見いだしたものである。(メタ)アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸以外の1官能エチレン性不飽和基含有化合物(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、スチレン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレン、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等)から選ばれる一種または二種以上の共重合体が挙げられる。

【0038】上記(メタ)アクリル樹脂は、公知の重合方法、例えば溶液重合やエマルジョン重合等によって得られる。溶液重合を用いる場合について説明すれば、エチレン性不飽和単体混合物を、適当な有機溶剤中で重合開始剤を添加して窒素気流下に好ましくは50~100℃で加熱撹拌する方法によって重合させる。前記有機溶剤としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセルソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。それらの有機溶剤は単独または、混合して用いることが出来る。

【0039】重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル等の過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を用いることが出来る。

【0040】次いで、本発明者らは、メラミン樹脂として、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、アルキル化ベンゾグアナミン樹脂等が好ましいことを見だしこれを提案するものである。

【0041】上述した光散乱膜用塗液を塗布する基板の材質として、ガラス、樹脂板、フィルム等が利用できる。基板は、観察者側の基板に用いる場合は透明である必要があるが、背面側(対向側)の基板の場合は、不透明基板、所定の色に着色した基板、金属板や金属箔に裏打ちされた基板等を用いてもよい。また、基板には、予めカラーフィルターやTFT(薄膜トランジスタ)、MIM(ダイオード素子)等のアクティブ素子、マイクロレンズ等の光学素子を形成しておいてもよく、AG(アンチグレア)膜やAR(反射防止)膜を別途形成して、散乱特性を補完するものであっても構わない。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態の一例を以下に記す。なお、以下の記述において、「部」は、「重量部」を示す。

【0043】<合成例>本発明の光散乱膜用塗液を得るのに先立ち、以下の方法で重合体溶液(P-1)を得た。まず、撹拌装置及び冷却管の付いた丸底フラスコに、メチルメタクリレート80部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート10部、メタクリル酸10部、ベンゾイルパーオキサイド3部、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM)150部を仕込み、窒素気流下、75℃で5時間重合を行い、固形分40%、重量平均分子量約30000(GPC法)の重合体溶液(P-1)を得た。

【0044】<実施例>透明粒子として平均粒径1.3 $\mu$ mの酸化セリウム10部、スパーサー粒子として酸化ケイ素パウダー10部、上記(合成例)で得た重合体溶液(P-1)38.5部、メラミン樹脂として、三和ケミカル(株)製、商品名「SM-653」4.6部、およびPGM30部を混合し、粒径約1mmのガラスビーズを加えペイントシェーカーで90分間分散した。次いで、ガラスビーズを除去し、光散乱膜用塗液(A-1)を得た。

【0045】本実施例に係わる光散乱膜用塗液(A-1)で形成した光散乱膜の散乱性を測定するため、以下に示す測定用サンプルを作製した。

【0046】すなわち、まず、ガラス基板上に金1at%(原子パーセント)、銅0.5at%(原子パーセント)、残部銀とした銀合金を2000Åの膜厚にて膜付けした。次いで、膜付けした銀合金上に、上記光散乱膜用塗液(A-1)をスピンコーターにて約2 $\mu$ mの厚み(硬膜後の膜厚)になるように塗布形成し、光散乱膜とした。次いで、前記光散乱膜上に、屈折率1.5の透明樹脂(透明粒子およびスパーサー粒子を含有しない)にて、厚み約2 $\mu$ mの平坦化膜を形成して、測定用サンプルとした。

【0047】次いで、変角光度計を用いて、上記測定用サンプルの光散乱性を測定したものであり、その結果を以下の(表1)に示す。なお、上記測定用サンプルとの



比較のため、ガラス基板の裏面に、散乱面が接触するようアルミニウム反射板（一般に、モノクロの反射型液晶表示装置に用いられる、表面に凹凸を設けた反射板）を貼り付けたものを比較サンプルとして用い、測定用サンプルと同様の測定を行った。また、図1および図2に示すような液晶セルとして基板を組み込んだときの構成に近づけるため、測定はガラス面側より行った。

【0048】さらに、いづれの測定においても、正反射

成分を拾わないよう、あおり角度 $5^{\circ}$ （被検査体を $5^{\circ}$ 傾けた状態）にて測定したものである。変角光度計の光は、平行度 $0.5^{\circ}$ 以内の平行光を用い、さらに、レファランスは、上述のアルミニウム反射板単体をあおり角度 $0^{\circ}$ （傾きを設けない）としたときの、視角 $0^{\circ}$ の光度を100%として測定したものである。

【0049】

【表1】

| 測 定 試 料 | 視角による光度 (%) |             |             |              |              |
|---------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
|         | $0^{\circ}$ | $2^{\circ}$ | $5^{\circ}$ | $10^{\circ}$ | $20^{\circ}$ |
| 実施例     | 16.99       | 16.55       | 14.72       | 10.74        | 2.42         |
| 比較サンプル  | 10.50       | 10.33       | 9.72        | 8.13         | 2.22         |

（注）あおり角 $5^{\circ}$ にて測定

【0050】上述した（表1）に示すように、本実施例の光散乱膜用塗液で形成した光散乱膜は、各視角における光度の数値が高く、光散乱性が良好であることが分かる。

【0051】なお、本発明による光散乱膜用塗液は、光散乱膜を形成するための各塗布方法に適した粘度、適した沸点の溶剤を選定すればよい。また、界面活性剤、分散剤、消泡剤、透明粒子や透明樹脂の固形比、および樹脂の硬化方式（例えば、熱硬化、紫外線硬化、電子線硬化等）等も光散乱膜の用途に応じて適宜選定すればよい。

【0052】本発明の光散乱膜用塗液を塗布する基板は、ガラスやプラスチック等の基板の他、セラミック、金属板、偏光フィルム、位相差フィルム、旋光補償フィルム、マイクロレンズ、カラーフィルター等の光学素子、またはポリシリコンやアモルファスシリコン等の半導体素子を形成した基板であっても構わない。また、黒色、白色、または、他の色に着色された基板であっても構わない。

【0053】また、本発明の光散乱膜用塗液は、液晶等の表示素子の他、窓ガラス、太陽電池、もしくは他の光学素子への応用も可能である。

【0054】

【発明の効果】本発明の光散乱膜用塗液を用いることにより、光の散乱性が高く、明るく白い散乱光としうる光散乱膜を得ることができる。これにより、スピコート法等の簡単な方法で、高い光散乱特性を有する光散乱膜を形成することが可能となり、ホログラムやグレーティング（回折格子）等を形成する方法よりも低いコストで光散乱膜を提供できる。さらに加えて、本発明の光散乱

膜用塗液で形成された光散乱膜は液晶セル内に内填できるため、画像のボケの無い（すなわち、ガラス基板の厚みによる視差を生じない）きわめて高品位の画像表示を可能とした反射型液晶表示装置を得ることが可能となる。

【0055】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光散乱膜用塗液で形成した光散乱膜を用いた反射型液晶表示装置の一実施例を模式的に示す断面説明図。

【図2】本発明の光散乱膜用塗液で形成した光散乱膜を用いた反射型液晶表示装置の他の実施例を模式的に示す断面説明図。

【図3】表面散乱タイプの反射板を用いた反射型液晶表示装置の一例を模式的に示す断面説明図。

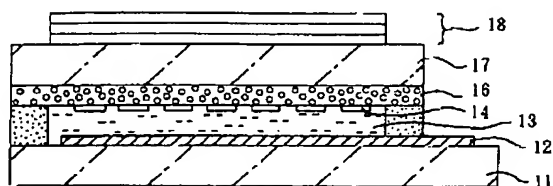
【図4】表面散乱タイプの反射板を用いた反射型液晶表示装置の他の例を模式的に示す断面説明図。

【符号の説明】

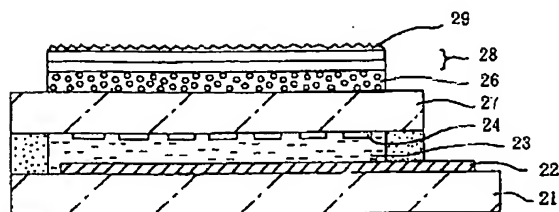
|                         |        |
|-------------------------|--------|
| 11、21、31、41、17、27、37、47 | 基板     |
| 32、42                   | 反射板    |
| 13、23、33、43             | 液晶     |
| 14、24、34、44             | 透明電極   |
| 18、28、38、48             | 偏光フィルム |
| 12、22                   | 反射電極   |
| 16、26                   | 光散乱膜   |
| 39、40                   | 透明電極   |
| 36                      | 平坦化膜   |
| 30、46                   | 樹脂層    |
| 45                      | 接着剤    |



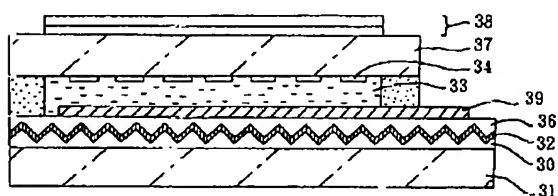
【図1】



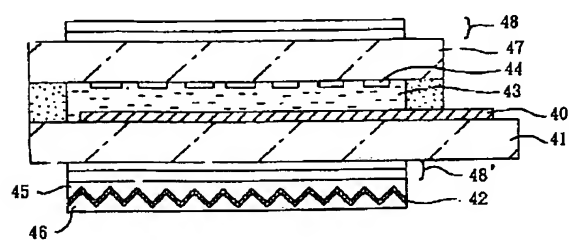
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

// B 0 5 D 5/06  
7/00

F I

B 0 5 D 7/00

H

G 0 2 B 1/10

Z

(72)発明者 森 哲

東京都千代田区富士見一丁目11番2号 日  
本化薬株式会 社内

(72)発明者 松尾 雄一郎

東京都千代田区富士見一丁目11番2号 日  
本化薬株式会 社内

(72)発明者 谷口 信雄

東京都千代田区富士見一丁目11番2号 日  
本化薬株式会 社内